

Japanese Patent Office (JP)  
UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)

(11) Unexamined Patent Publication

No.: 09-234957

(43) Date of Publication:

September 9, 1997

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B41M 5/26, B05D 3/06

Examination not requested

Number of Claims: 5 OL (total 9 pages)

(21) Patent Application  
No.: 1996-43777

(22) Filing Date:  
February 29, 1996

(71) Applicant: 000122298

Oji Paper Co., Ltd.

4-7-5, Ginza, Chuo-ku, Tokyo,  
Japan

(72) Inventor: Shigekazu SHUKU

c/o Amagasaki Laboratory Center  
of New Oji Paper Co., Ltd., 4-3-1,  
Jokoji, Amagasaki-shi, Hyogo, Japan

(54) [Title of the invention]

A HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING THE  
SAME

(57) [Abstract]

[Object]

To provide a heat-sensitive recording sheet excellent in light  
resistance, plasticizer resistance, oil resistance, head  
matching properties and gloss, and the process for producing  
the same.

[Solutions]

A Heat-sensitive recording sheet comprising a laminate of a  
heat-sensitive recording layer, an intermediate layer and an  
overcoat layer containing a resin cured by electron beam  
irradiation, or a heat-sensitive recording sheet further  
provided with an overcoat layer containing as main components  
a pigment and an aqueous resin on the layer containing the resin  
cured by electron beam irradiation. Specifically, a resin  
obtained by curing a reactive double bond-containing  
benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam  
curable resin together is employed as the resin cured by electron  
beam irradiation. A process for producing the heat-sensitive  
material includes the steps of: forming the overcoat layer  
containing as main components a pigment and an aqueous resin  
on a plastic film or a metal drum serving as a release medium,  
binding the overcoat layer to a layer containing a resin curable  
by electron beam irradiation, irradiating to layers with  
electron beam and transferring the overcoat layer to the layer  
containing the resin cured by electron beam irradiation, thereby  
obtaining the heat-sensitive recording sheet.

[Claims]

[Claim 1] A heat-sensitive recording sheet comprising a support, and a laminate formed on the support, the laminate comprising a heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a pale-colored basic dye, a color developer and a binder, an intermediate layer and an overcoat layer containing a resin cured by electron beam irradiation, characterized in that

10 a resin obtained by curing a reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin together is employed as the resin cured by electron beam irradiation.

[Claim 2] A heat-sensitive recording sheet comprising a support, and a laminate formed on the support, the laminate comprising a heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a pale-colored basic dye, a color developer and a binder, a first intermediate layer, a second intermediate layer containing a resin cured by electron beam irradiation and an overcoat layer containing as main components a pigment and an aqueous resin, characterized in that

20 a resin obtained by curing a reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin together is

25

employed as the resin cured by electron beam irradiation.

[Claim 3] The heat-sensitive recording sheet according to claim 1 or 2, wherein the reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet

5 absorber is 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole.

[Claim 4] The heat-sensitive recording sheet according to claim 1 or 2, wherein the reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet

10 absorber is 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-methylphenyl)benzotriazole.

[Claim 5] A process for producing a heat-sensitive recording sheet comprising a support and a laminate formed on the support, the laminate comprising a

15 heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a pale-colored basic dye, a color developer and a binder, a first intermediate layer, a second intermediate layer containing a resin cured by electron beam irradiation and an overcoat layer  
20 containing as main components a pigment and an aqueous resin, the process comprising the steps of

forming on the first intermediate layer the second intermediate layer, in which a reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet  
25 absorber and an electron beam curable resin co-exist,

separately forming an overcoat layer containing as main components a pigment and an aqueous resin on a plastic film or a metal drum surface having mirror smoothness employed as a release medium,

5 binding the second intermediate layer surface to the overcoat layer surface,

curing the layers by electron beam irradiation from the film surface side or from the support surface side, and

10 releasing the overcoat layer from the release medium.

[Detailed description of the present invention]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Pertains]

15 The present invention relates to a heat-sensitive recording sheet, and more particularly to a heat-sensitive recording sheet excellent in light resistance, plasticizer resistance, oil resistance, head matching properties and gloss, and a process for  
20 producing the same.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, a heat-sensitive recording sheet is well known which makes use of the color forming  
25 reaction of a colorless or a pale-colored leuco dye with

a color-developer which develops a color on contact with the leuco dye, such that the two materials are brought into contact with each other by heating to produce a color image. The heat-sensitive recording sheet is relatively  
5 inexpensive, and recording devices for the material are compact and relatively easy to maintain. Consequently, such a recording sheet is widely used as recording media for facsimile systems and various computers as well as a heat-sensitive label or the like. However, the  
10 heat-sensitive recording sheet has disadvantages in fingerprint resistance and solvent resistance. For example, when the recording layer is contacted with human sebum or a solvent, recording density is reduced or undesired color development, i.e., so-called background  
15 fogging occurs.

[0003]

On the other hand, applications that demand a heat-sensitive recording sheet with excellent light resistance have recently been increasing. In order to  
20 improve light resistance, the use of an ultraviolet absorber has been proposed. However, the heat-sensitive recording sheet containing the same in a heat-sensitive recording layer is not endowed with sufficient light resistance, produces undesired  
25 background fogging or exhibits reduced stability of

recorded images. The ultraviolet absorber, when contained in an overcoat layer, entails the problem of residual substances sticking to a printer head and reduced surface barrier properties such as plasticizer resistance, oil resistance and the like. At the moment, the use of an overcoat layer containing a resin cured by electron beam irradiation cannot completely realize sufficient prevention of the generation of residual substances sticking to the printer head, or sufficient improvement in plasticizer resistance, oil resistance, etc.

[0004]

[Problem to be Solved by the Invention]

The present inventors conducted extensive research to overcome the above-mentioned problems in the prior art heat-sensitive recording sheets. As a result, the present invention provides a heat-sensitive recording sheet in which a heat-sensitive recording layer, an intermediate layer and an overcoat layer containing a resin cured by electron beam irradiation are laminated on a substrate, or such a heat-sensitive recording sheet further comprising an overcoat layer on the layer containing the resin cured by electron beam irradiation serving as a second intermediate layer. Specifically, the above heat-sensitive recording sheet has superior

light resistance, plasticizer resistance and oil resistance since a specific resin obtained by curing ultraviolet absorber and electron beam curable resin together is used as the resin cured by electron beam irradiation. The present invention also provides a process for producing the same.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

The present invention provides a heat-sensitive recording sheet comprising a support and a laminate formed on the support, the laminate comprising a heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a pale-colored basic dye, a color developer and a binder, an intermediate layer and an overcoat layer containing a resin cured by electron beam irradiation, or a heat-sensitive recording sheet comprising a support, and a laminate formed on the support, the laminate comprising a heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a pale-colored basic dye, a color developer and a binder, a first intermediate layer, a second intermediate layer containing a resin cured by electron beam irradiation and an overcoat layer containing as main components a pigment and aqueous resin, characterized in that a resin obtained by curing a reactive double

bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin together is employed as the resin cured by electron beam irradiation.

[0006]

5           The present invention further provides a process for producing a heat-sensitive recording sheet comprising a support and a laminate formed on the support, the laminate comprising a heat-sensitive recording layer containing as main components a colorless or a  
10   pale-colored basic dye, a color developer and a binder, a first intermediate layer, a second intermediate layer containing a resin cured by electron beam irradiation and an overcoat layer containing as main components a pigment and an aqueous resin, the process comprising the  
15   steps of: forming on the first intermediate layer the second intermediate layer in which a reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin co-exist, separately forming an overcoat layer containing as main  
20   components a pigment and an aqueous resin on a plastic film or a metal drum surface having mirror smoothness employed as a release medium, binding the second intermediate layer surface to the overcoat layer surface, curing the layers by electron beam irradiation from the  
25   film surface side or from the support surface side, and



releasing the overcoat layer from the release medium.

[0007]

[Modes for Carrying Out the Invention]

The present inventors conducted extensive research  
5 to improve a conventional heat-sensitive recording sheet  
having the above-described disadvantages, i.e., having  
drawbacks, in light resistance, plasticizer resistance  
and oil resistance. As a result, we developed the  
present invention. More specifically, the present  
10 invention provides a heat-sensitive recording sheet  
comprising a support and a laminate formed on the support,  
the laminate comprising a heat-sensitive recording layer  
containing as main components a colorless or a  
pale-colored basic dye, a color developer and a binder,  
15 an intermediate layer and an overcoat layer containing  
a resin cured by electron beam irradiation, or a  
heat-sensitive recording sheet comprising a support and  
a laminate formed on the support, the laminate comprising  
a heat-sensitive recording layer containing as main  
20 components a colorless or a pale-colored basic dye, a  
color developer and a binder; a first intermediate layer;  
a second intermediate layer containing a resin cured by  
electron beam irradiation and an overcoat layer  
containing as main components a pigment and an aqueous  
25 resin, and a process for producing the same.

Specifically, the present inventors found for the first time that when a resin obtained by curing a reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin together is  
5 employed as the above resin cured by electron beam irradiation, a heat-sensitive recording sheet excellent in light resistance, solvent resistance and oil resistance can be obtained as desired in the present invention.

10 [0008]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. In the present invention, colorless or pale-colored basic dyes useful for incorporation into a heat-sensitive recording layer  
15 include various known basic dyes. Examples are 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide, 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindole-3-yl)  
20 phthalide and like triaryl methane-based dyes, 4,4'-bis-dimethylamino benzhydryl benzyl ether, N-halophenyl-leuco auramine, N-2,4,5-trichlorophenyl leuco auramine and like diphenylmethane-based dyes, benzoyl leuco methylene blue, p-nitro benzoyl leuco  
25 methylene blue and like thiazine-based dyes,

3-methyl-spiro-dinaphthopyran, 3-ethyl-spiro-dinaphthopyran, 3-phenyl-spiro-dinaphthopyran, 3-benzyl-spiro-dinaphthopyran, 3-methyl-naphtho-(6'-methoxybenzo)-spiropyran, 3-propyl-spiro-dibenzopiran  
5 and like spiro-based dyes, rhodamine-B anilinolactam, rhodamine(p-nitroanilino)lactam, rhodamine(o-chloroanilino)lactam and like lactam-based dyes, 3-(N-ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamylamino)-7-chloroanilinofluoran,  
10 3-dibutylamino-7-chloroanilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran and like fluoran-based dyes, etc.

[0009]

Color developers which develop a color on contact  
15 with basic dyes include various known basic dyes. Examples are 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)pentane, 1,1-bis(p-hydroxyphenyl)pentane, dihydroxydiphenyl ether, 4,4'-cyclohexylidenediphenol,  
20 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone, bis(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfone and like phenol derivatives, zinc 3,5-di-tert-butylsalicylate, zinc 4-[2-(p-methoxyphenoxy)ethyloxy]salicylate, zinc 4-[3-(p-

tolylsulfonyl)propyloxy]salicylate and like zinc salts of aromatic carboxylic acids, and additionally N-(p-toluenesulfonyl)-N'-phenylurea, N-(p-toluenesulfonyl)-N'-(p-tolyl) urea, 1-[ $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -  
5 (4'-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[ $\alpha'$ , $\alpha'$ -bis(4''-hydroxyphenyl)ethyl]benzene, 4,4'-bis (N-p-toluenesulfonylaminocarbonylamino)diphenylmethane, etc. It should be noted that the present invention is not limited to the above-described color developers.

10 [0010]

The proportions of the basic dye and the developer in the heat-sensitive recording layer are not particularly limited and can be suitably selected depending on the kinds of the basic dye and the developer  
15 to be used. The developer is used in an amount of about 1 to 50 parts by weight, more preferably about 1 to 10 parts by weight, per part by weight of the basic dye.  
[0011]

A sensitizer may be employed so as to improve  
20 recording sensitivity of the heat-sensitive recording sheet. Examples of the sensitizer are p-benzylbiphenyl, dibenzyl terephthalate, dibenzyl oxalate, di(p-chlorobenzyl) oxalate, di(p-methylbenzyl) oxalate, dibutyl terephthalate, di(o-chlorobenzyl) adipate,  
25 1,2-diphenoxyethane, 1,2-di(3-methylphenoxy)ethane,

1-phenoxy-2-(4-methylphenoxy)ethane, 1,2-bis(3,4-dimethylphenyl)ethane, p-xylene glycol bis(p-tolyloxymethyl)ether, 1,4-bis(p-tolyloxy)benzene, 1,2-di(3-methylphenoxy)ethane, 3-phenyl-1,1'-  
5 biphenyl, diphenyl sulfone, diphenyl carbonate, stearic acid amide, ethylenebis-stearamide, methylol behenamide, olenamide, palmitic acid amide, and so on.  
[0012]

Further, if desired, various kinds of auxiliaries  
10 may be added to the heat-sensitive recording layer coating composition. Examples of the auxiliaries are sodium dioctylsulfosuccinate, sodium dodecylbenzene sulfonate, sodium lauryl sulfate, alginates, fatty acid metal salts and like dispersing agents, and  
15 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butane, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 2,2'-methylenebis(4,6-di-tert-butylphenyl) sodium phosphate and like print stability-improving agents,  
20 antifoaming agents, fluorescent dyes, coloring dyes, etc.  
[0013]

Further, if desired, calcium carbonate, zinc oxide, aluminium oxide, titanium dioxide, silicon dioxide,  
25 aluminium hydroxide, barium sulfate, zinc sulfate, talc,

kaolin, clay, calcined clay, colloidal silica and like inorganic pigments, and styrene-microball, nylon powder, polyethylene powder, urea formalin resin filler and like organic pigments may be added as appropriate.

5 [0014]

The heat-sensitive recording layer coating composition containing the materials as described above can be prepared, for example, by pulverizing the above-mentioned materials in water serving as a  
10 dispersion medium, either jointly or separately, using a mixer or a pulverizer such as a sand mill, attritor or the like. Examples of binders to be incorporated into the coating composition include a water-dispersible resin and a water-soluble resin as described below. The  
15 water-dispersible resins include styrene-butadiene copolymer emulsion, vinyl acetate-vinyl chloride-ethylene copolymer emulsion, methyl methacrylate-butadiene copolymer emulsion, etc. The water-soluble resins include starch, hydroxyethyl cellulose, methyl  
20 cellulose, carboxymethyl cellulose, gelatin, casein, gum arabic, polyvinyl alcohol, diisobutylene-maleic anhydride copolymer salts, styrene-maleic anhydride copolymer salts, ethylene-acrylic acid copolymer salts, styrene-acrylic acid copolymer salts, etc. The  
25 preferable amount of the binder to be used is in the range

of about 20 to 50% by weight, preferably about 25 to 40% by weight, based on the weight of the solids of the heat-sensitive recording layer.

[0015]

5           Coating methods of the heat-sensitive recording layer coating composition are not particularly limited and include various kinds of known techniques, such as a bar coating method, an air-knife coating method, a rod blade coating method, a pure blade coating method, a  
10 short dwell coating method, a microgravure coating method or the like, by which the coating composition is applied, and then the resulting layer is dried. The amount of the coating composition to be applied is not particularly limited and is generally in the range of  
15 about 2 to 20 g/m<sup>2</sup> on a dry weight basis, preferably about 3 to 15 g/m<sup>2</sup>. The support surface may be subjected to corona discharge or electron beam irradiation, thereby improving coating efficiencies.

[0016]

20           In the heat-sensitive recording sheet according to the present invention, an intermediate layer is first formed on the heat-sensitive recording layer thus obtained. In this case, a coating composition containing as main components a pigment and an aqueous  
25 resin is employed as such an intermediate layer.

Examples of the aqueous resin employed in the intermediate layer are completely saponified polyvinyl alcohol; partially saponified polyvinyl alcohol; acetoacetylated polyvinyl alcohol in which the  
5 acetoacetyl group is induced by reacting diketene to a polyvinyl alcohol; reaction products of a polyvinyl alcohol and a polyhydric carboxylic acid such as fumaric acid, fumaric anhydride, trimellitic anhydride, itaconic anhydride, or esters of the reaction products;  
10 carboxy-modified polyvinyl alcohol obtained by saponifying a copolymer of vinyl acetate and an ethylenically unsaturated carboxylic acid such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, crotonic acid, acrylic acid, methacrylic acid, etc; sulfonic  
15 acid-modified polyvinyl alcohol obtained by saponifying a copolymer of vinyl acetate and an olefin sulfonic acid such as ethylene sulfonic acid and allyl sulfonic acid or the salts thereof; olefin-modified polyvinyl alcohol obtained by saponifying a copolymer of vinyl acetate and  
20 olefins such as ethylene, propylene, isobutylene,  $\alpha$ -octene,  $\alpha$ -dodecene,  $\alpha$ -octadodecene, or the like; nitrile-modified polyvinyl alcohol obtained by saponifying a copolymer of vinyl acetate and a nitrile such as acrylonitrile, methacrylonitrile, or the like;  
25 amide-modified polyvinyl alcohol obtained by



saponifying a copolymer of vinyl acetate and an amide such as acrylamide, methacrylamide, etc; pyrolidone-modified polyvinyl alcohol obtained by saponifying a copolymer of vinyl acetate and N-vinyl  
5 pyrolidone; cellulose derivatives such as methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose: casein; gum arabic; starch such as oxidized starch, etherified starch, dialdehyde starch or esterified starch; styrene-butadiene copolymer  
10 emulsion, vinyl acetate-vinyl chloride-ethylene copolymer emulsion, methacrylate-butadiene copolymer emulsion, polyurethane emulsion, etc. Among the above-described aqueous resins, various kinds of modified polyvinyl alcohols, cellulose derivatives and  
15 casein are particularly preferable. More preferable is acetoacetylated polyvinyl alcohol or carboxy-modified polyvinyl alcohol from the standpoint of the heat resistance or barrier properties. The amount of such aqueous resin to be used is not particularly limited and  
20 is in the range of 10 to 50% by weight, preferably 15 to 40% by weight, based on the weight of the solids of the intermediate layer coating composition.

[0017]

Examples of pigments to be used in the intermediate  
25 layer are inorganic pigments such as calcium carbonate,

zinc oxide, aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum hydroxide, barium sulfate, zinc sulfate, talc, kaolin, clay, calcined clay, colloidal silica, etc; or organic pigments such as

5. styrene-microball, nylon powder, polyethylene powder, urea-formalin filler, raw starch grain, and the like. The amount of the pigment to be used is generally in the range of about 5 to 500 parts by weight, preferably about 80 to 350 parts (expressed in terms of solids) per 100 parts by weight of the aqueous resin component.

[0018]

- It is preferable that a curing agent is incorporated into the intermediate layer coating composition (coating dispersion) so as to improve water resistance. Examples of curing agents include glyoxal, methylol melamine, potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, ferric chloride, magnesium chloride, boric acid, ammonium chloride and the like. If desired, various kinds of auxiliaries may be added. Examples of auxiliaries include zinc stearate, calcium stearate, stearic acid amide, potassium stearyl phosphate, polyethylene wax, carnauba wax, paraffin wax, ester wax and like lubricants, sodium dioctylsulfosuccinate, sodium dodecylbenzene sulfonate, sodium lauryl sulfate, alginates, fatty acid metal salt

and like surfactants, antifoaming agents, fluorescent dyes, coloring dyes, etc.

[0019]

The coating composition for forming the  
5 intermediate layer is generally prepared as an aqueous coating composition, and is, if desired, sufficiently mixed and dispersed by a mixer or a pulverizer such as attritor, a ball mill, a roll mill or the like, and then is applied to the heat-sensitive recording layer with  
10 various kinds of known coating apparatuses. After the application, the resulting coating layer may be dried and cured by ultraviolet or electron beam irradiation. The amount of the intermediate layer coating composition (after drying) is not particularly limited. In the case  
15 of less than  $0.1\text{g/m}^2$ , the desired effects would not be fully realized, whereas in the case of more than  $20\text{g/m}^2$ , recording sensitivity of the heat-sensitive recording sheet is likely to be noticeably reduced. Therefore, the amount of the intermediate layer coating composition  
20 is suitably selected from the range of about 0.1 to 20  $\text{g/m}^2$ , preferably about 0.5 to 10  $\text{g/m}^2$ , on a dry weight basis. If desired, a coating layer similar to the intermediate layer may be formed on the rear side of the heat-sensitive recording sheet to improve print  
25 stability more. Further, various kinds of known

techniques in a field of heat-sensitive recording sheet production may be additionally employed, if desired. Such known techniques include forming an undercoating layer on the support; conducting smoothing treatment  
5 with a super calender; applying adhesive to the rear side of the recording sheet to obtain a pressure sensitive adhesive label; or the like.

[0020]

The present invention provides a heat-sensitive  
10 recording sheet (finished layer construction) in which an overcoat layer containing a resin cured by electron beam irradiation is laminated on the intermediate layer thus obtained, or a layer containing a resin cured by electron beam irradiation serving as a second  
15 intermediate layer is formed on the intermediate layer and an overcoat layer containing as main components a pigment and an aqueous resin is further laminated thereon. Specifically, the present invention is characterized in that a resin cured by electron beam irradiation of a  
20 system in which the reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and an electron beam curable resin co-exist is used as the resin cured by electron beam irradiation.

[0021]

25 The electron beam curable resin to be employed in

the present invention includes the following monomers, oligomers, or mixtures thereof.

(A) Radical polymerizable monofunctional monomers, such as acrylic acid, ethyl acrylate, hexyl  
5 acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, phenoxyethyl acrylate, tolyloxyethyl acrylate, nonylphenoxyethyl acrylate, tetrahydrofurfuryloxyethyl acrylate, 1,3-dioxolane  
10 acrylate, phenoxy diethylene glycol acrylate, benzyl acrylate, butoxyethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dicyclopentanyl acrylate, dicyclopentenyl acrylate, glycidyl acrylate, carbitol acrylate, isobonyl acrylate, and the like.

15 [0022]

(B) Radical polymerizable multifunctional monomers, such as 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, dicyclopentanyl  
20 diacrylate, butylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, propylene oxide-modified trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol triacrylate, ditrimethylolpropane tetracrylate,  
25 dipentaerythritol hexacrylate, caprolactone-modified

dipentaerythritol hexaacrylate, tetramethylolmethane tetracrylate, and the like.

[0023]

(C) Radical polymerizable oligomers

5 (prepolymers), such as polyester (poly)acrylate, polyurethane (poly)acrylate, epoxy (poly)acrylate, polyol (poly)acrylate, silicone (poly)acrylate, and the like. Further, 2-chloroethyl vinyl ether, 2-hydroxyethyl vinyl ether, 4-hydroxybutyl vinyl ether, 10 triethylene glycol divinyl ether, 1,4-cyclohexanedimethanol divinyl ether and like cationic polymerization monomers and/or oligomers may be employed.

[0024]

15 When the cationic polymerization monomer and/or oligomer is contained, a cationic polymerization initiator is required. The cationic polymerization initiator is not particularly limited as long as it initiates the cationic polymerization by electron beam 20 irradiation, and includes diazonium salts, iodonium salts, sulfonium salts, metallocene compounds and the like. The amount of the cationic polymerization is preferably about 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of the cationic polymerization monomer and/or 25 oligomer. If the amount is less than 0.1 part by weight,

polymerization initiating ability is prone to be insufficient. If it is more than 10 parts by weight, not only the effectiveness is saturated, but also the cationic polymerization initiator, insufficiently  
5 dissolved, might reduce transparency of the coating film. Further, it is particularly preferable to employ electron beam curable resin having a glass transition temperature ( $T_g$ ) of more than 150°C after being cured because the cured resin is endowed with an excellent  
10 effect of preventing sticking to a printer head in high-speed recording.

[0025]

In addition to the above-described electron beam curable prepolymers or monomers, additives such as non-  
15 electron beam-curable resins, antifoaming agents, leveling agents, lubricants, surfactants, plasticizers, ultraviolet absorbers, fluorescent dyes, coloring dyes, pigments, fluorescent pigments, coloring pigments, can be added, if so desired, to the electron  
20 beam curable resin components as long as effects of the present invention are not impaired.

[0026]

Examples of non-electron beam-curable resins include acrylic resins, silicon resins, alkyd resins,  
25 fluorine-containing resins, butyral resin and the like.

According to the present invention, a resin obtained by curing the reactive double-bond containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and electron beam curable resin together is contained in the layer  
5 containing the electron beam cured resin. More specifically, the above-mentioned specific ultraviolet absorber is dissolved in, or kneaded or mixed with the electron beam curable resin, and the resulting mixture is irradiated with electron beam. Thus, the present  
10 inventors have found that when the specific ultraviolet absorber and the electron beam curable resin are mixed and allowed to co-exist, residual substances sticking to the printer head can be reduced and surface barrier properties such as plasticizer resistance and oil  
15 resistance can be improved to a large degree. Such problems would occur when employing a usual ultraviolet absorber which cannot be cured together with the electron beam curable resin. The reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet  
20 absorber is used in an amount of about 1 to 50% by weight, preferably 5 to 40% by weight, based on the weight of the solids of the layer containing the ultraviolet absorber. Also based on said solids, the electron beam curable resin which is cured together is used in an amount  
25 of 10 to 99% by weight.



[0027]

Examples of reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorbers are benzotriazole-based ultraviolet absorbers containing  
5 (meth)acryloyl, allyl or vinyl group, such as 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-methylphenyl)benzotriazole, or the like.

10 [0028]

Combinations of the reactive double bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and the electron beam curable resin are not particularly limited. However, from the viewpoint of reactivity,  
15 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole having the methacryloxyethyl as its functional group is particularly preferable for carrying out free-radical polymerization with an acrylic resin. In the case of  
20 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-methylphenyl)benzotriazole having the allyl group as its functional group, cationic polymerization with vinyl ether-based resin is particularly preferable.

[0029]

25 The above-mentioned reactive double

bond-containing benzotriazole-based ultraviolet absorber and the electron beam curable resin component are sufficiently mixed by an appropriate agitating machine such as a mixer or the like, and the resulting mixture is applied to the intermediate layer by any of various known methods. If desired, the resin component may be warmed so as to adjust viscosity. The amount of the coating to be applied is not necessarily limited. However, if the amount is less than  $0.1 \text{ g/m}^2$ , the effects as desired by the present invention are unlikely to be realized. If the amount is more than  $20 \text{ g/m}^2$ , the heat-sensitive material to be obtained might be reduced in the recording sensitivity. Therefore, the amount is generally in the range of  $0.1$  to  $20 \text{ g/m}^2$ , more preferably  $0.3$  to  $10 \text{ g/m}^2$ .

[0030]

The heat-sensitive recording sheet according to the present invention may also be obtained as described below. A coating layer containing an electron beam curable resin is formed as a second intermediate layer on the intermediate layer (first intermediate layer) containing as main components a pigment and an aqueous resin. Separately, an overcoat layer containing as main components a pigment and an aqueous resin is formed on a plastic film or a metal drum surface having mirror

smoothness serving as a release medium. Then, the second intermediate layer surface and the overcoat layer surface are bonded together, and cured by irradiation with an electron beam from the plastic film surface side or from the support surface side (if the metal drum is employed as the release medium). Thereafter, the overcoat layer is transferred from the release medium to the second intermediate layer. The heat-sensitive recording sheet thus obtained exhibits excellent effects as contemplated by the present invention as well as superior surface gloss and image quality. As the overcoat layer in this case, a coating composition which contains as main components a pigment and an aqueous resin such as mentioned above with respect to the intermediate layer is employed.

[0031]

The plastic film employed as the release medium is not particularly limited and, for example, polyethylene terephthalate film, polypropylene film or the like is employed as appropriate. In order to improve adhesion between the layers, corona treatment may be applied to the surface of a layer containing electron beam curable resin and the surface of layer facing thereto, if required.

[0032]

In the present invention, electron beam irradiation is preferably conducted at a dose of 150 kGy or less. If excessive electron beam irradiation is carried out at a dose of more than 150 kGy, undesired color development or change of color might occur in the heat-sensitive recording sheet. The lower dose limit of electron beam irradiation is not particularly limited, but a dose of 10 kGy or more is preferable so as to obtain the desired effects. Electron-beam irradiation is carried out by a scanning method, a curtain beam method, or a broad beam method, etc. It is suitable to apply electron beam at an accelerating voltage of about 100 KV to about 300 KV. Examples of the support include synthetic paper, plastic film, wood-free paper, coated paper or the like, and are not particularly limited thereto. After the overcoat layer is formed, the recording sheet may be, if desired, subjected to smoothing treatment with a super calender or the like, so that recording density can be improved and irregularity in recording density can be reduced.

[0033]

#### [EXAMPLES]

The present invention will be described below in more detail with reference to the following examples to which, however, the invention is not limited. The

parts and percentages used in the examples are all by weight unless otherwise specified.

[0034] Example 1

1. Preparation of Composition A

3-di(n-butyl)amino-6-methyl-7-anilino	fluoran	30 parts
5% aqueous solution of methyl-cellulose		5 parts
water		65 parts

- 5 This composition was pulverized to an average particle size of 2  $\mu\text{m}$  with a sand mill.

[0035]

2. Preparation of Composition B

2,2-bis(p-hydroxyphenyl)propane	50 parts
5% aqueous solution of methyl-cellulose	5 parts
water	45 parts

- 10 This composition was pulverized to an average particle size of 2  $\mu\text{m}$  with a sand mill.

[0036]

3. Preparation of Composition C

di(p-methylbenzyl)oxalate	40 parts
5% aqueous solution of methyl-cellulose	5 parts
water	55 parts

This composition was pulverized to an average particle size of 2  $\mu\text{m}$  with a sand mill.

[0037]

#### 4. Formation of a recording layer

5        A recording layer coating composition was prepared by mixing 50 parts of composition A, 100 parts of composition B, 35 parts of composition C, 30 parts (as solids) of SB-based latex (trade name; "Polylack 750K", product of Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) and 45 parts  
10 of water.

[0038]

The coating composition thus obtained was transferred to a synthetic paper (trade name: "YUPO FPG", product of Yupo corporation.) serving as a support with  
15 a gravure roll such that the coating amount after drying was 10  $\text{g}/\text{m}^2$ . Thereafter, the resulting coating was subjected to a smoothing treatment with a bar provided at the rear portion of the gravure roll such that a  
coating amount after drying was 5  $\text{g}/\text{m}^2$ , whereby a  
20 heat-sensitive recording sheet was obtained.

[0039]

#### 5. Formation of an intermediate layer

A heat-sensitive recording sheet provided with an intermediate layer was prepared by applying a coating  
25 composition having the following composition onto the

recording layer of the thus-obtained heat-sensitive recording sheet and drying the resulting layer in such a manner that a coating amount after drying was 2 g/m<sup>2</sup>:

10% aqueous solution of	
acetoacetylated polyvinyl	
alcohol (trade name; "Z-200",	
product of The Nippon Synthetic	
Chemical Industry Co., Ltd.)	100 parts
Kaoline (trade name; "UW-90",	
product of Engelhard Corporation)	20 parts
5% aqueous solution of glyoxal	2 parts
water	40 parts

[0040]

5 6. Formation of an overcoat layer

90 parts of pentaerythritol triacrylate (trade name; "PET-3", product of Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 10 parts of calcium carbonate and 20 parts of 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-

10 methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole were kneaded with a three roll mill. Then, the mixture thus obtained was applied onto the intermediate layer such that a coating amount after drying was 2 g/m<sup>2</sup>. Thereafter, the resin components were cured by electron beam irradiation  
15 at a dose of 40 kGy with an electron-curtain type electron beam accelerator (CB: 150 type, product of Energy

Sciences, Inc), thereby obtaining a finished heat-sensitive recording sheet provided with an overcoat layer containing an electron beam cured resin.

[0041] Example 2

5           The procedure of Example 1 was repeated except that before irradiating the overcoat layer with electron beam, a coating composition having the following composition (to be an overcoat layer) was separately applied onto a polyethylene terephthalate film having a thickness of  
10 38  $\mu\text{m}$ , and the resulting layer was dried, such that a coating amount after drying was 2  $\text{g}/\text{m}^2$ . Then, the coating surface was brought into contact with the electron beam curable resin surface. Thereafter, the resin components were cured by electron beam irradiation  
15 from the film surface side at a dose of 40 kGy with an electron-curtain type electron beam accelerator (CB: 150 type, product of Energy Sciences, Inc). Then, the polyethylene terephthalate film was peeled off, whereby a finished heat-sensitive recording sheet provided with  
20 an overcoat layer was obtained, in which a layer containing the electron beam cured resin is served as the second intermediate layer.

polyurethane emulsion  
(trade name; "UE-1101",  
solid conc. 35%,



product of Toagosei Co., Ltd.)	92 parts
Kaoline (trade name; "UW-90",	
product of Engelhard Corporation)	65 parts
Potassium stearyl phosphate	
(trade name; "Upol 1800",	
solid conc. 35%, product of	
Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.)	8 parts
water	35 parts

[0042] Example 3

A heat-sensitive recording sheet was obtained in the same manner as in Example 1 except that in forming the overcoat layer, a mixture obtained by kneading 28 parts of epoxy resin (trade name; "Cyracure UVR-6110", product of Union Carbide Corporation), 60 parts of triethylene glycol divinyl ether, 2 parts of cationic photoinitiators (trade name: "Cyracure UVI-6990", product of Union Carbide Corporation), 10 parts of calcium carbonate and 20 parts of 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-methylphenyl) benzotriazole was applied to the intermediate layer, and the resulting layer was dried, such that the coating amount after drying was 2 g/m<sup>2</sup>.

[0043] Example 4

The procedure of Example 3 was repeated except that before irradiating the overcoat layer with electron beam, procedure of Example 2 was repeated, whereby a

heat-sensitive recording sheet provided with a layer containing the electron beam cured resin serving as the second intermediate layer was obtained.

[0044] Comparative Example 1

5           A heat-sensitive recording sheet was obtained in the same manner as in Example 1 except that 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole was replaced with 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole,  
10 when forming the overcoat layer.

[0045] Comparative Example 2

          A heat-sensitive recording sheet was obtained in the same manner as in Example 3 except that 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-methylphenyl)benzotriazole was  
15 replaced with 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole employed in Comparative Example 1, when forming the overcoat layer.

[0046] Comparative Example 3

          A heat-sensitive recording sheet was obtained in  
20 the same manner as in Example 1 except that 2-[2'-hydroxy-5'-(2''-methacryloxyethyl)phenyl]benzotriazole was not employed, when forming the overcoat layer.

          The heat-sensitive recording sheets thus obtained  
25 were tested for the following properties and the results

are shown in Table 1.

[0047]

(1) Color Developing Properties

Using a thermosensitive printing tester (trade  
5 name; "TM-PMD", product of Kabushiki Kaisha Okura Denki),  
image was formed on each of the heat-sensitive recording  
sheets at an applied energy of 0.45mj/dot. Then, the  
density each of an unrecorded portion and a recorded  
portion of the obtained recorded image was measured using  
10 a Macbeth densitometer ("RD-914 type", product of  
Macbeth).

[0048]

(2) Gloss

The gloss of an unrecorded portion was measured  
15 according to JIS-P-8142.

[0049]

(3) Light resistance

The heat-sensitive recording sheets having the  
recorded image for evaluating the coloring developing  
20 properties were exposed to direct sunlight for 10 days,  
and thereafter the density each of the recorded portion  
and the unrecorded portion was measured using a Macbeth  
densitometer ("RD-914 type", product of Macbeth).

[0050]

25 (4) Plasticizer resistance

A wrap film (trade name; "KMA-W", product of Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) was wrapped 3-fold around a polycarbonate pipe (40mm diameter). Then, the film was covered with the heat-sensitive recording sheet having recorded images for evaluating the color developing properties, and wrap film was further wrapped 3-fold around the heat-sensitive sheet. Then, it was left to stand for 24 hours at 40°C, and the color density was measured using a Macbeth densitometer ("RD-914 type", product of Macbeth), so as to evaluate the plasticizer resistance.

[0051]

(5) Oil resistance

Edible oil was applied to the heat-sensitive recording sheet having recorded images for evaluating the color developing properties. Then, it was left to stand for 8 hours at room temperature, and the color density was measured using a Macbeth densitometer ("RD-914 type", product of Macbeth), so as to evaluate the oil resistance.

[0052]

(6) Head matching properties

Images were recorded for 20 meters on each heat-sensitive recording sheet in the same manner as in the color developing properties evaluation, and then

residual substances sticking to a thermal head was evaluated visually and rated on the following evaluation criteria.

[Evaluation Criteria]

- 5 ○ : no residual substances sticking to a printer head  
× : much residual substances sticking to a printer head and partial recording problem encountered

[0053]

[Table 1]

	Color developing properties		Gloss	Light resistance		Plasticizer resistance	Oil resistance	Head matching properties
	Recorded portion	Unrecorded portion		Recorded portion	Unrecorded portion			
Ex.1	1.83	0.05	83	1.70	0.09	1.78	1.75	○
Ex.2	2.03	0.05	100	1.90	0.10	1.99	1.95	○
Ex.3	1.78	0.06	80	1.66	0.10	1.74	1.70	○
Ex.4	2.00	0.06	98	1.87	0.10	1.94	1.89	○
Comp.Ex.1	1.83	0.05	83	1.69	0.10	1.49	1.32	×
Comp.Ex.2	1.78	0.06	80	1.66	0.10	1.40	1.28	×
Comp.Ex.3	1.85	0.05	85	1.14	0.28	1.78	1.75	○

[0054]

[Effects of the invention]

As is evident from results shown in Table 1, the present invention provides a heat-sensitive recording  
5 sheet excellent in light resistance, plasticizer resistance, oil resistance and head matching properties.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-234957

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/18	1 0 1 E
B 0 5 D 3/06	1 0 1		B 0 5 D 3/06	1 0 1
			B 4 1 M 5/18	E
				1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-43777

(22) 出願日 平成8年(1996)2月29日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 珠久 茂和

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王

子製紙株式会社尼崎研究センター内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐光性、耐可塑剤性、耐油性、ヘッドマッチング性および光沢に優れた感熱記録体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】感熱記録層、中間層、および電子線照射により硬化された樹脂を含有するオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体、あるいは該電子線照射により硬化された樹脂を含有する層上にさらに顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けた感熱記録体であって、特に電子線照射により硬化された樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂が共存硬化された樹脂を使用する感熱記録体であり、かつ前記顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層を離型媒体であるプラスチックフィルム上または金属ドラム上に設け、別途電子線照射により硬化される樹脂を含有する層と接合させた後、電子線を照射しオーバーコート層を電子線照射により硬化された樹脂を含有する層側へ転写して仕上げる感熱記録体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、中間層、および電子線照射により硬化された樹脂を含有するオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体において、該電子線照射により硬化された樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂が共存硬化された樹脂を使用することを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、第1の中間層、さらに電子線照射により硬化された樹脂を含有する第2の中間層、および顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体において、該電子線照射により硬化された樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂が共存硬化された樹脂を使用することを特徴とする感熱記録体。

【請求項3】反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が2-(2'-ヒドロキシ-5'-(2"-メタアクリルオキシエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールである請求項1または請求項2に記載の感熱記録体。

【請求項4】反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が2-(2'-ヒドロキシ-3'-アリル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールである請求項1または請求項2に記載の感熱記録体。

【請求項5】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、第1の中間層、さらに電子線照射により硬化された樹脂を含有する第2の中間層、および顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体の製造方法において、該第1の中間層上に反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂とを共存せしめた第2中間層を設け、別途離型媒体として使用するプラスチックフィルム上あるいは鏡面平滑を有する金属ドラム面上に、顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設け、次いで該第2中間層面と該オーバーコート層面とを接合させ、フィルム面側または支持体面側より電子線照射を行って硬化させた後、離型媒体よりオーバーコート層を剥離して仕上げることを特徴とする感熱記録体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱記録体に関し、特に耐光性、耐可塑性、耐油性、ヘッドマッチング性および光沢に優れた感熱記録体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、無色または淡色のロイコ染料と呈

色剤との呈色反応を利用し、熱により両発色性物質を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、かつその保守も比較的容易なために、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず、感熱ラベル等の巾広い分野において使用されている。しかしながら、耐指紋性や耐溶剤性等に難点があり、例えば記録層に人の皮脂あるいは溶剤等が接触すると記録濃度が低下したり、地肌カブリと称する不要な発色を生じる欠点がある。

【0003】一方、近年耐光性に優れた感熱記録体を必要とする用途が増加してきている。耐光性を向上させる方法として紫外線吸収剤を利用する方法があるが、感熱記録層中に含有させたものは十分な効果が得られなかったり、不要な地肌カブリや印字の保存性が低下したりする欠点がある。また、オーバーコート層中に含有させた場合には、プリンターヘッドへのカス付着や耐可塑性、耐油性等の表面バリアー性が低下する等の欠点がある。なお、電子線照射により硬化された樹脂をオーバーコート層中に含有させたものでは、プリンターヘッドへのカス付着や耐可塑性、耐油性等が必ずしも満足できるレベルに達していないのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記の如き従来の感熱記録体が抱える問題の解決策について鋭意研究を重ねた。その結果、本発明は支持体上に感熱記録層、中間層、電子線照射により硬化された樹脂を含有するオーバーコート層を積層してなる感熱記録体、または該電子線照射により硬化された樹脂を含有する層を第二の中間層とし、さらにその上にオーバーコート層を積層してなる感熱記録体であって、電子線照射により硬化された樹脂として、特定の紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂を共存硬化させたものを使用することにより、特に耐光性、耐可塑性および耐油性に優れた感熱記録体であり、かつ、その製造方法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、中間層、および電子線照射により硬化された樹脂を含有するオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体、あるいは支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、第1の中間層、さらに電子線照射により硬化された樹脂を含有する第2の中間層、および顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体において、該電子線照射により硬化された樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂が共存硬化された樹脂を使用することを特徴とする感熱記録体である。

【0006】さらに、本発明は、支持体上に、無色また

は淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、第1の中間層、および電子線照射により硬化された樹脂を含有する層を第2の中間層とし、さらにその上に顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体の製造方法において、該第1の中間層上に反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂とを共存せしめた第2中間層を設け、別途離型媒体として使用するプラスチックフィルム上あるいは鏡面平滑を有する金属ドラム面上に、顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設け、次いで該第2の中間層面とオーバーコート層面とを接合させ、フィルム面側または支持体面側より電子線照射を行って硬化させた後、離型媒体よりオーバーコート層を剥離して仕上げることを特徴とする感熱記録体の製造方法である。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明者は、上述した如き従来の感熱記録体に見られる欠点、即ち耐光性、耐可塑性、および耐油性に難点を有する感熱記録体において、その改善を図るべく鋭意検討を重ねた。その結果、本発明は支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、中間層、および電子線照射により硬化された樹脂を含有するオーバーコート層を積層してなる感熱記録体、あるいは支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤および接着剤を主成分とする感熱記録層、第1の中間層、さらに電子線照射により硬化された樹脂を含有する第2の中間層、および顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体およびその製造方法であり、特に該電子線照射により硬化された樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂が共存硬化された樹脂を使用することによって、本発明が所望とする優れた耐光性、耐可塑性、および耐油性を備えた感熱記録体が得られることを初めて見出したものである。

【0008】以下に、本発明の詳細について述べる。本発明において、感熱記録層に含有される無色または淡色の塩基性染料としては各種のものが公知であり、例えば下記のものが例示される。3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド等のトリアリルメタン系染料、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラ

ン、3-フェニルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト(6'-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等のスピロ系染料、ローダミン-Bアニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン(o-クロロアニリノ)ラクタム等のラクタム系染料、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-7-クロロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料等である。

【0009】また、塩基性染料と接触して呈色する呈色剤としては、各種のものが公知であり、例えば下記のもの例示される。2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のフェノール誘導体、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩、その他N-(p-トリルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素、N-(p-トリルエンスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、および4, 4'-ビス(N-p-トリルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等である。勿論、本発明では、これらの呈色剤に限定されるものではない。

【0010】記録層中の塩基性染料と呈色剤の使用比率は用いられる塩基性無色染料、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定されるものではないが、一般には塩基性染料1重量部に対して、呈色剤が1~50重量部、より好ましくは1~10重量部程度で調節される。

【0011】なお、本発明では感熱記録体の記録感度を向上させるために増感剤を用いることができ、その場合の増感剤としては、例えばp-ベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、テレフタル酸ジブチル、アジピン酸ジ- $\alpha$ - $\alpha'$ -

ロルベンジル、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、p-キシレングリコールビス(p-トリルオキシメチル)エーテル、1, 4-ビス(p-トリルオキシ)ベンゼン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、3-フェニル-1, 1'-ビフェニル、ジフェニルスルホン、炭酸ジフェニル、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチロールペヘニン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド等が例示される。

【0012】さらに、感熱記録層用塗被液中には必要に応じて各種の助剤を適宜添加することができ、例えばジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の分散剤、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸ソーダ等の保存性改良剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。

【0013】また、必要に応じて炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレイ、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素ホルマリン樹脂フィラー等の有機顔料等を適宜添加することもできる。

【0014】上記の如き材料を含む記録層用塗被液は、水を分散媒体とし、アトライター、サンドミル等の攪拌、粉碎機により上記の各材料を一緒に、あるいは予め別々に分散、調製した後、最終的に塗被液として仕上げられる。かかる塗被液中に用いられる接着剤としては下記の水分散性樹脂および水溶性樹脂が例示される。水分散性樹脂としては；スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体エマルジョン等が挙げられる。水溶性樹脂としては；澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩等が挙げられる。なお、接着剤の使用量は感熱記録層全固形分の20~50重量%、好ましくは25~40重量%の範囲で調節される。

【0015】感熱記録層用塗被液の塗布方法について

は、特に限定されるものではなく、従来から周知慣用の技術にしたがって形成させることができ、例えばバーコーティング、エアナイフコーティング、ロッドブレードコーティング、ピュアブレードコーティング、ショートデュエルコーティング、マイクログラビアコーティング等により塗被液を塗布、乾燥する方法等によって形成される。また塗被液の塗布量についても特に限定されるものではなく、通常乾燥重量で2~20g/m<sup>2</sup>、好ましくは3~15g/m<sup>2</sup>程度の範囲である。また、支持体表面にコロナ放電、電子線照射等の処理を施すことによって、塗布効率を高めることもできる。

【0016】本発明の感熱記録体では、かくして得られた感熱記録層上に、まず中間層を設けるものであるが、この場合の中間層としては、通常顔料と水性樹脂を主成分とする塗被組成物が使用される。そして、中間層に使用される水性樹脂としては下記の如き物質が例示される。完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールにジケテンを反応させるなどしてアセトアセチル基を導入したアセトアセチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとフマル酸、無水フマル酸、無水トリメット酸、無水イタコン酸等の多価カルボン酸との反応物あるいはこれらの反応物のエステル化物、さらには酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタアクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体のケン化物として得られるカルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレンスルホン酸、アリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩との共重合体のケン化物として得られるスルホン酸変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタドセン等のオレフィン類との共重合体をケン化して得られるオレフィン変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類との共重合体のケン化物として得られるニトリル変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類との共重合体をケン化して得られるアミド変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとN-ビニルピロリドンとの共重合体をケン化して得られるピロリドン変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、メタクリレート-ブタジエン共重合体エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン等である。これらの水性樹脂の中でも各種変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体およびカゼインが好ましく、特にアセトアセチル化ポ

リビニルアルコールおよびカルボキシ変性ポリビニルアルコールが耐熱性やバリエーション性の点でより好ましい。かかる水性樹脂の使用量については、特に限定されるものではないが、中間層用塗被組成物の全固形分に対して10～50重量%、好ましくは15～40重量%の範囲で調節される。

【0017】また、中間層に使用される顔料としては下記の物質が例示される。炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレイ、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒等の有機顔料等である。顔料の使用量については、一般に水性樹脂成分100重量部に対して5～500重量部、好ましくは80～350重量部（固形分対比）程度の範囲で調節される。

【0018】さらに中間層用塗被組成物（塗被液）中には耐水性を高めるためにグリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硼酸、塩化アンモニウム等の硬化剤を添加することが望ましい。また、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸カリウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料等の各種助剤を適宜添加することもできる。

【0019】中間層を形成するための塗被液は、一般に水性系塗被液として調製され、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロールミル等の混合、攪拌機によって十分混合、分散された後、各種公知の塗布装置により感熱記録層上に塗布される。塗布後、紫外線や電子線を照射して硬化乾燥することもできる。中間層用塗被液の乾燥後の塗布量としては、特に限定されるものではないが、 $0.1\text{ g/m}^2$  未満の場合には、本発明が所望する効果を十分に得ることができず、他方 $20\text{ g/m}^2$  を越すと感熱記録体の記録感度が著しく低下する恐れがあるため、一般には乾燥重量で $0.1\sim 20\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5\sim 10\text{ g/m}^2$  程度の範囲で調節される。また、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも中間層と同様の塗布層を設けることによって一層保存性を高めることができる。さらに、支持体の下塗り層を設けたり、スーパーキャレンダー等で平滑化処理をしたり、記録体裏面に粘着剤処理を施し、粘着ラベルに加工する等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0020】本発明は、かくして形成された中間層上に電子線によって硬化させた樹脂を含有するオーバーコート層、あるいは電子線によって硬化させた樹脂を含有する層を第2の中間層として前記の中間層上に設け、さらにその上に顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層が積層されてなる感熱記録体（最終の層構成）であって、特に本発明で特徴となるのは電子線によって硬化させられた樹脂として、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂とが共存する状態で電子線照射によって、硬化された樹脂を使用したところにある。

【0021】而して、本発明において、使用される電子線硬化性樹脂としては下記に示すようなモノマーやオリゴマー、あるいはこれらの混合物が用いられる。

(A) ラジカル重合性単官能モノマーとして；アクリル酸、アクリル酸エチル、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリロキシエチルアクリレート、ノニルフエノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、グリシジルアクリレート、カルビトールアクリレート、イソボニルアクリレート等である。

【0022】(B) ラジカル重合性多官能モノマーとして；1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等である。

【0023】(C) ラジカル重合性オリゴマー（プレポリマー）として；ポリエステル（ポリ）アクリレート、ポリウレタン（ポリ）アクリレート、エポキシ（ポリ）アクリレート、ポリオール（ポリ）アクリレート、シリコーン（ポリ）アクリレート等である。さらに、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル等のカチオン

重合性モノマーまたは／およびオリゴマーも使用することができる。

【0024】なお、カチオン重合性モノマーまたは／およびオリゴマーを配合する場合には、カチオン重合開始剤が必要である。このようなカチオン重合開始剤としては、電子線により、カチオン重合を開始させる物質であれば特に限定するものではなく、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、メタロセン化合物等が挙げられる。これらのカチオン重合開始剤の添加量としては、カチオン重合性モノマーまたは／およびオリゴマー100重量部に対し、0.1～10重量部程度が好ましい。因みに、0.1重量部未満では、重合開始能が不十分となり易く、10重量部を越えると、効果が飽和するのみならず、カチオン重合開始剤の溶解性が悪くなり、塗被膜の透明性が劣る等の悪影響が生じる可能性がある。また、硬化後の樹脂の特性として、硬化後のガラス転移温度(Tg)が150℃以上である電子線硬化性樹脂を用いると高速記録におけるヘッドへの粘着(スティッキング)現象の防止効果に優れるため特に好ましい。

【0025】また、電子線硬化性樹脂成分中には前記の如き電子線硬化性のプレポリマーやモノマーの他に、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば非電子線硬化性樹脂、消泡剤、レベリング剤、滑剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、着色染料、顔料、蛍光顔料、着色顔料等の添加剤を適宜添加することができる。

【0026】因みに、非電子線硬化性樹脂としては、例えばアクリル樹脂、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂、ブチラール樹脂等が挙げられる。本発明においては、これら電子線照射により硬化された樹脂を含有する層中に反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を電子線硬化性樹脂と共存硬化させたものを含有させるが、具体的には前記特定の紫外線吸収剤を電子線硬化性樹脂に溶解または混練、混合して電子線照射により硬化させる。このように共存混合させることによって、電子線硬化性樹脂と共存硬化させることのできない一般の紫外線吸収剤で問題となるプリンターヘッドへのカス付着、耐可塑性や耐油性等の表面バリア性を大幅に改善できることを見出したのである。この場合の反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の使用量については、該紫外線吸収剤を含有する層の全固形分に対し、1～50重量%、好ましくは5～40重量%の範囲で調節される。また、この場合、共存硬化される電子線硬化性樹脂の使用量としては、同様に全固形分に対し、10～99重量%の範囲で調節される。

【0027】次に、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、(メタ)アクリルオイル基、アリル基、ビニル基を有するベンゾトリアゾー

ル系紫外線吸収剤が例示され、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-(2''-メタアクリルオキシエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、あるいは2-(2'-ヒドロキシ-3'-アリル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0028】なお、反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂の組み合わせについては特に限定されるものではないが、反応性の点からメタアクリルオイル基を官能基として有する2-(2'-ヒドロキシ-5'-(2''-メタアクリルオキシエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールが、アクリル系樹脂とのフリーラジカル重合反応が組み合わせとして特に好ましい。また、アリル基を官能基として有する2-(2'-ヒドロキシ-3'-アリル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールの場合はビニルエーテル系樹脂とのカチオン重合反応が組み合わせとして特に好ましい。

【0029】上記の如き反応性二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と電子線硬化性樹脂成分は、ミキサー等の適当な混合攪拌機によって、十分混合された後、前記中間層の上に各種公知の方法で塗布されるが、必要に応じて樹脂成分を加温して粘度調節を行うこともできる。また、塗布量については必ずしも限定されるものではないが、因みに、0.1g/m<sup>2</sup>未満では本発明の所望の効果が期待できず、20g/m<sup>2</sup>を越えるような塗布量では、得られる記録体の記録感度の低下が懸念されるために、通常は0.1～20g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.3～10g/m<sup>2</sup>の範囲で調節される。

【0030】また、本発明の感熱記録体として、通常の顔料と水性樹脂とを主成分とする中間層(第1の中間層)上に、電子線によって硬化させる樹脂が含有せしめられた塗被層を第2の中間層として設け、別途離型媒体として使用するプラスチックフィルム上、もしくは鏡面を有する金属ドラム面上に設けた顔料と水性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けておき、前記第2の中間層面とオーバーコート層面とを接合させ、プラスチックフィルム面側、または支持体面側(離型媒体が金属ドラムの場合)より電子線照射により樹脂を硬化させた後、離型媒体よりオーバーコート層を第2の中間層へ転写させることにより、得られた感熱記録体は、本発明が所望する優れた効果は勿論、特にその表面が強光沢を呈し、かつ画質の優れた感熱記録体が得られる。なお、この場合のオーバーコート層としては、前記した顔料と水性樹脂を主成分とする中間層と同様の塗被組成物が使用される。

【0031】なお、離型媒体として使用されるプラスチックフィルムとしては、特に限定されるものではなく、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルム等が適宜使用される。また、層間の密着

性を向上させるために電子線によって硬化させられる樹脂を含有する層と、それに相対する層の表面に必要な応じてコロナ処理を行っても良い。

【0032】本発明において、照射する電子線の量は150kGy以下が望ましい。因みに、150kGyを越えるような過度の電子線照射は感熱記録体の発色や変色をきたす恐れがある。なお、照射する電子線の下限を特に限定するものではないが、所望の効果をj得る上で10kGy以上が望ましい。なお、電子線の照射方式としては、例えばスキャンニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が採用でき、照射する際の加速電圧は100～300KV程度が適当である。なお、支持体とし

#### ① A液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

30部

メチルセルロース5%水溶液

5部

水

65部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

#### 【0035】

#### ② B液調製

2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン

50部

メチルセルロース5%水溶液

5部

水

45部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

#### 【0036】

#### ③ C液調製

シュウ酸ジ-p-メチルベンジル

40部

メチルセルロース5%水溶液

5部

水

55部

この組成物をサンドミルで平均粒子径が2μmになるまで粉碎した。

グラビアロールを用いて乾燥後の塗被量が10g/m<sup>2</sup>となるように転写した後、グラビアロール後方に設けたバーによりスムージングして乾燥後の塗被量が5g/m<sup>2</sup>になるように塗被量を調節し、感熱記録体を得た。

#### 【0037】④ 記録層の形成

A液50部、B液100部、C液35部、SB系ラテックス(商品名:ポリラック750K/三井東圧社製)を30部(固形分として)、および水45部を混合し記録層用塗被液を調製した。

#### 【0039】⑤ 中間層の形成

得られた感熱記録体の記録層上に、下記組成よりなる塗被液を乾燥後の塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥し、中間層を有する感熱記録体を調製した。

【0038】かくして得られた塗被液を支持体である合成紙(商品名:ユボFPG/王子油化合成紙社製)上に

アセトアセチル化ポリビニルアルコール(商品名:Z-200/日本合成化学社製)の10%水溶液

100部

カオリン(商品名:UW-90/エンゲルハード社製)

20部

グリオキザール5%水溶液

2部

水

40部

#### 【0040】⑥ オーバーコート層の形成

前記中間層上にペンタエリスリトールトリアクリレート(商品名:PET-3/第一工業製薬社製)90部、炭酸カルシウム10部、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2"-メタアクリルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール20部を三本ロールミルで混練した混合液を乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、エレクト

ロンカーテン型電子線照射装置(CB:150型/ESI社製)で40kGyの照射線量で処理して樹脂成分を硬化させ、電子線硬化樹脂を含有するオーバーコート層を設けた最終の感熱記録体を得た。

#### 【0041】実施例2

実施例1において、実施例1のオーバーコート層に電子線照射する前に、別途38μmのポリエチレンテレフタ



レートフィルム上に下記組成よりなる塗被液（オーバーコート層となる）を乾燥後の塗布量が $2\text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥し、その塗布面を電子線硬化性樹脂面と貼り合わせた後、フィルム面側よりエレクトロンカーテン型電子線照射装置（CB：150型／ESI社製）を

ポリウレタンエマルジョン（商品名；UE-1101／（固形分35％）東亜化成化学社製）	92部
カオリン（商品名；UW-90／エンゲルハード社製）	65部
ステアリルリン酸エステルカリウム塩（商品名；ワーポール1800／（固形分35％）松本油脂製薬社製）	8部
水	35部

#### 【0042】実施例3

実施例1において、オーバーコート層の形成に際して、中間層上に脂環式エポキシ樹脂（商品名；Cyracure UV R-6110／ユニオンカーバイト社製）28部、トリエチレングリコールジビニルエーテル60部、カチオン光開始剤（商品名；Cyracure UV I-6990／ユニオンカーバイト社製）2部、炭酸カルシウム10部、2-（2'-ヒドロキシ-3'-アリル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール20部を三本ロールミルで混練した混合液を乾燥塗布量が $2\text{ g/m}^2$ となるように塗布した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0043】実施例4

実施例3において、オーバーコート層に電子線照射する前に、実施例2と同様にして電子線硬化樹脂を第二の中間層とするオーバーコート層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0044】比較例1

実施例1において、オーバーコート層の形成に際して、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（2''-メタアクリルオキシエチル）フェニル〕ベンゾトリアゾールの代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0045】比較例2

実施例3において、オーバーコート層の形成に際して、2-（2'-ヒドロキシ-3'-アリル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール代わりに比較例1で使用した2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールを用いた以外は実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0046】比較例3

実施例1において、オーバーコート層の形成に際して、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（2''-メタアクリルオキシエチル）フェニル〕ベンゾトリアゾールを用いなかった以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。かくして得られた各感熱記録体について以下の品質試験を行い、その結果を表1に示した。

用いて、40kGyの照射線量で処理して樹脂成分を硬化させ、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がして、電子線硬化樹脂を含有する層を第2の中間層とするオーバーコート層を有する最終の感熱記録体を得た。

#### 【0047】（1）発色性

各感熱記録体を感熱記録用評価機（TM-PMD型／大倉電機社製）を用いて、印加エネルギー0.45mJ/dotで記録させ、得られた記録像の記録濃度と未記録部の濃度をマクベス濃度計（RD-914型／マクベス社製）で測定した。

#### 【0048】（2）光沢度

白紙部の光沢度をJIS-P-8142に準じて測定した。

#### 【0049】（3）耐光性

上記発色性の評価で記録された感熱記録体を直射日光に10日間曝した後、その記録部および未記録部の濃度をマクベス濃度計（RD-914型／マクベス社製）で測定した。

#### 【0050】（4）耐可塑性

ポリカーボネートパイプ（40mmφ管）上にラップフィルム（商品名；KMA-W／三井東圧化学社製）を3重に巻き付け、その上に上記発色性の評価で記録された感熱記録体を置き、さらにその上にラップフィルムを3重に巻き付け、40℃で24時間放置した後の発色濃度をマクベス濃度計（RD-914型／マクベス社製）で測定し、耐可塑性を評価した。

#### 【0051】（5）耐油性

上記発色性の評価で記録された感熱記録体上に食用油を塗布し、室温で8時間放置した後の発色濃度をマクベス濃度計（RD-914型／マクベス社製）で測定し、耐油性を評価した。

#### 【0052】（6）ヘッドマッチング性

各感熱記録体を発色性の評価と同様にして、20m記録した後のサーマルヘッドの汚れ具合（ヘッドカス）を下記の如く目視評価した。

#### 〔評価基準〕

○；ヘッドカスが全くない

×；ヘッドカスが多く一部印字障害がある

#### 【0053】

#### 【表1】

	発色性		光沢度	耐光性		耐可塑剤性	耐油性	ヘッドマッチング性
	記録部	未記録部		記録部	未記録部			
実施例1	1.83	0.05	83	1.70	0.09	1.78	1.75	○
実施例2	2.03	0.05	100	1.90	0.10	1.99	1.95	○
実施例3	1.78	0.06	80	1.66	0.10	1.74	1.70	○
実施例4	2.00	0.06	98	1.87	0.10	1.94	1.89	○
比較例1	1.83	0.05	83	1.69	0.10	1.49	1.32	×
比較例2	1.78	0.06	80	1.66	0.10	1.40	1.28	×
比較例3	1.85	0.05	85	1.14	0.28	1.78	1.75	○

【0054】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明

の感熱記録体は耐光性、耐可塑剤性、耐油性、およびヘッドマッチング性に優れた感熱記録体であった。